

FRITZ KRÖHNKE und HEINRICH LEISTER *)

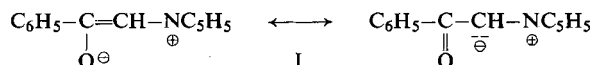
Zur Umsetzung geminaler Dihalogen-Verbindungen mit Pyridinbasen

Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen

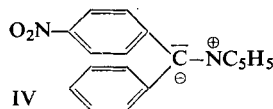
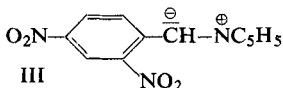
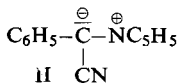
(Eingegangen am 27. März 1958)

Benzal-bis-pyridiniumbromid gibt ein Betain, das formal nur aus Benzaldehyd und Pyridin (1:1) zusammengesetzt ist und das alkalisch und sauer in diese Bestandteile zerfällt. Salz und Betain geben mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid das Nitron des Benzoylcyanids. — Das nur unter bestimmten Bedingungen erhaltliche Methylen-bis isochinoliniumbromid wird charakterisiert; das entsprechende Bis-chinoliniumsalz existiert nicht.

Die tiefe Farbe und die charakteristische Reaktionsfähigkeit vieler Pyridiniumbetaine ließen schon früh¹⁾ die Struktur von „Carbeniat-Zwitterionen“ (auch „C-Betaine“ genannt) für sie annehmen. Die Rolle der Enolbetain-Grenzformel in I wird in dem in Lösung tiefroten *Cyanbenzyl-pyridiniumbetain* (II)²⁾, das sich gegenüber



Nitrosodimethylanilin analog verhält, sowie in dem schwarzblauen 2,4-Dinitrobenzyl-pyridinium- (III)³⁾ und dem in Lösung tiefroten *p*-Nitrodiphenylmethyl-pyridiniumbetain (IV)³⁾ von entsprechenden Grenzformeln mit anionischer Ladung in der Nitril- resp. Nitrogruppe übernommen.



Es wurde daher auch das von A. E. TSCHITSCHIBABIN⁴⁾ erhaltene Betain gemäß V formuliert⁵⁾. Das historisch erste, näher untersuchte und zuerst als Carbeniat-Zwitterion formulierte Pyridiniumbetain ist die tiefrote Substanz VI, die O. DIELS⁶⁾ aus Pyridin und Acetylen-dicarbonester erhalten hat.

Unmittelbar nach unseren Untersuchungen, die mit zahlreichen, charakteristischen Reaktionen von tieffarbigem Pyridiniumbetainen bekannt gemacht haben⁷⁾, wurden

*) Teilweise aus der Diplomarbeit H. LEISTER, Univ. Gießen 1956.

1) F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2007 [1936]; **70**, 545; 1723; 1729 [1937]; vgl. F. ARNDT und B. EISTERT, ebenda **69**, 2392 [1936].

2) F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 85 [1939].

3) F. KRÖHNKE und H. SCHMEISS, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 440 [1939].

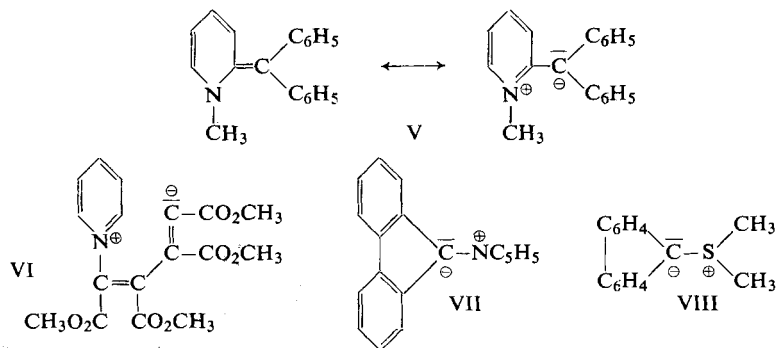
4) Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 549 [1928].

5) F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 528 [1939].

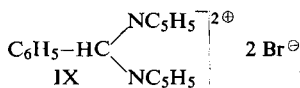
6) O. DIELS und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **510**, 87; **511**, 172 [1934].

7) Zusammenfassung: F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 605 [1953].

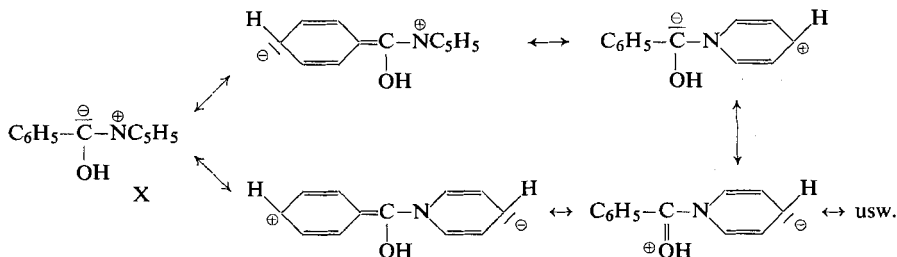
von F. KROLLPFEIFFER und K. SCHNEIDER⁸⁾ die tiefblauen Alkaliprodukte aus Fluorenylpyridiniumsalzen als C-Betaine gedeutet (VII). Schon früher hatten INGOLD und JESSOP⁹⁾ das Trimethylammonium-„fluorenylidid“ und das entsprechende Sulfoniumbetain (VIII) als C-Betaine angesprochen, letzteres auch in kristallisierter Form isoliert. Von den „Ammonium-fluorenyliden“ ausgehend, hat G. WITTIG¹⁰⁾ ab 1944 die Chemie der C-Betaine breit ausgebaut und durch das Studium der Sommelet-Umlagerung usw. in Richtung „Anionochemie“ erweitert. Der von ihm für C-Betaine gebrauchte Ausdruck „Ylide“¹¹⁾ scheint sich durchzusetzen.



Zu einem interessanten, hierher gehörenden Betain führte uns das Studium des *Benzal-bis-pyridiniumbromids* (IX)¹²⁾, das fast quantitativ aus Benzalbromid und 2 Moll. Pyridin entsteht.



Das Salz gibt mit *n* NaOH in der Kälte unter Pyridin-Abspaltung ein gelbes Öl, das dann in hellgelbe, chloroformlösliche Blättchen eines Betains übergeht, dessen Mol.-Gewicht und Analysenzahlen auf die Formulierung gemäß X stimmen. Es ist sehr reaktionsfähig; sein leicht erhältliches, gut kristallisiertes, aber sehr veränderliches



⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **530**, 38 [1937].

⁹⁾ CH. K. INGOLD und J. A. JESSOP, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2357; **1930**, 713; E. D. HUGHES und K. J. KURIYAN, ebenda **1935**, 1609.

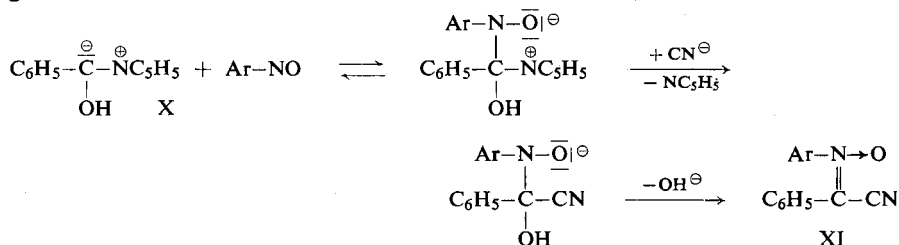
¹⁰⁾ G. WITTIG, Zusammenfassung: Angew. Chem. **66**, 10 [1954].

¹¹⁾ G. WITTIG und G. FELLETSCHIN, Liebigs Ann. Chem. **555**, 133 [1944], Fußnote 2.

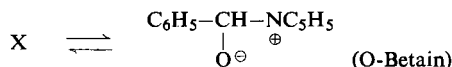
¹²⁾ Die erste Bearbeitung erfolgte im Jahre 1943 im Chemischen Institut der Universität Berlin mit Frau KÄTHE HRYNYSCHIN-HALANK.

Benzoyl-Derivat ließ eine Analyse nicht zu. Mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid gibt es das *p*-Dimethylaminophenyl-nitron des Benzoylcyanids (XI) (38% d. Th. Ausb.), das übrigens mit den gleichen Mitteln quantitativ aus Benzal-bis-pyridiniumbromid (IX) entsteht. Da dieses Nitron bekannt ist — es wurde von BARROW¹³⁾ sowie KRÖHNKE¹⁴⁾ auf anderen, eindeutigen Wegen gewonnen —, stützt das Resultat der Umsetzung mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid die angenommene Konstitution X für das Betain.

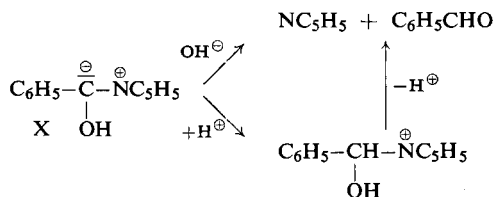
Nitrosodimethylanilin allein greift das Betain X bei 20° nicht merklich an; das Cyanid-Ion verschiebt also offenbar das für das „Aldol“ nicht begünstigte Gleichgewicht nach rechts:



Das Betain X ist licht- und luftempfindlich; unter Stickstoff im Dunkeln aufbewahrt, hält es sich aber einige Wochen ziemlich unverändert. Diese relative Stabilität verdankt es jedenfalls einer Vielzahl möglicher Grenzstrukturen, denen sich in Lösung eine Tautomerie hinzugesellen mag:



Besonders charakteristisch sind die Reaktionen mit Natronlauge und mit Salzsäure; beide Reagenzien spalten es zu Benzaldehyd und Pyridin, aus denen es, formal, aufgebaut erscheint:



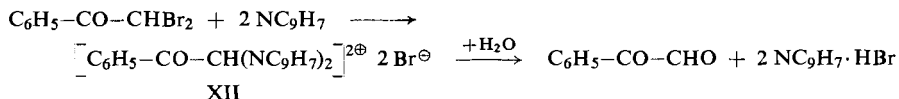
Bei der Umsetzung von *ω,ω*-Dibrom-acetophenon (statt Benzal-bromid) mit Pyridin wird bekanntlich¹⁵⁾ unter Abspaltung des Benzoyl-Restes das Methylen-bis-pyridiniumbromid erhalten. Es gelingt also hier nicht, ein mit X vergleichbares Betain zu fassen. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Reaktion zwischen Dibrom-acetophenon und *Isochinolin*. Im Primärprodukt (XII) wird offenbar die Bindung zwischen Methin-C und dem heterocyclischen Stickstoff leichter als die C—C-Bindung

¹³⁾ F. BARROW und F. J. THORNEYCROFT, J. chem. Soc. [London] 1934, 724 (aus Phenyl-chloracetonitril).

¹⁴⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 534 [1939] (aus Cyanbenzyl-pyridiniumbromid).

¹⁵⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1387, 1391 [1933]; Chem. Ber. 83, 51 [1950].

im Phenacyl-Rest gespalten, so daß *Phenylglyoxal* und Isochinolin-hydrobromid resultieren:



Es gelang dann nach zahlreichen Mißerfolgen, des *Methylen-bis-isochinolinium-bromids*¹⁶⁾ als Monohydrat in mäßiger, aber reproduzierbarer Ausbeute (25% d. Th.) habhaft zu werden, und zwar durch Umsetzung von Methylenbromid mit Isochinolin ohne Lösungsmittel und unter genau einzuhaltenden Bedingungen. Es wird leichter als das Pyridiniumsalz, schon durch heißes Wasser, besonders in Gegenwart schwacher Basen, wie Isochinolin selbst, in Isochinolin und Formaldehyd gespalten, was die schlechte Ausbeute erklärt. Dagegen wird das Salz durch heiße, verdünnte Mineral-säuren ebensowenig gespalten wie das Benzal-bis-pyridiniumbromid (IX). Immerhin sind Methylen-bis-isochinoliniumsalze, von denen mehrere im Versuchsteil beschrieben werden, beständiger als Methylen-bis-ammoniumsalze mit nicht-cyclischem oder doch nicht resonanz-stabilisiertem Ammonium-Rest¹⁷⁾, in denen der geringe Abstand der positiven Ladungen die Stabilität herabsetzt.

Es gelang dagegen auf keine Weise und erscheint wenig aussichtsreich, das *Methylen-bis-chinolinium*-halogenid darzustellen. Die Angaben von O. RHOUSOPOULOS¹⁸⁾ waren nicht reproduzierbar. Bei der Umsetzung von Dichloressigsäure mit Chinolin nach F. REITZENSTEIN¹⁹⁾ wurde nur ein Gemisch von salzsauerm und chloressigsauerm Chinolin erhalten. Im „Methenyl-tris-chinoliniumjodid“ von RHOUSOPOULOS²⁰⁾ liegt eine Molekülverbindung aus 1 Mol. Jodoform + 3 Moll. Chinolin vor; das beweisen der niedrige Schmelzpunkt (63°), die Löslichkeit in Äther, die Unlöslichkeit in Wasser und der leichte, rückläufige Zerfall, schon durch Alkohol. — Eine Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 der Komponenten statt des erwarteten, formal gleich zusammengesetzten Salzes erhält man auch aus 1-Fluor-2,4-dinitro-benzol und Chinolin. Solche Molekülverbindungen könnten durch eine „Nebenvalenz-Beziehung“ zwischen einem Stickstoff- und einem Halogen-Atom zustande kommen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzal-bis-pyridiniumbromid (IX): Das Gemisch von 20 g *Benzal-bromid*²¹⁾ (0.08 Mol) und 16 ccm *Pyridin* (0.2 Mol) wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und dann über Nacht stehengelassen. Danach saugt man die tiefrote, kristalline Masse ab, wäscht mit Äther und kristallisiert das noch rohe Produkt (Rohausb. 29 g = 89% d. Th.) aus 2.7 Tln. Methanol unter Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure und Tierkohle um zu farblosen Prismen vom Schmp. 234° (unter Zers., Sintern ab 229°). Weiteres Salz läßt sich aus der Mutterlauge mit Äther fällen. — Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Methanol, unlöslich in

16) Vgl. F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 83, 52 [1950], Anmerkung.

17) S. z. B. J. v. BRAUN und E. RÖVER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1196 [1903].

18) Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 880 [1883]; Beilstein, IV. Aufl., Bd. XX, S. 356.

19) Liebigs Ann. Chem. 326, 305–330 [1903], insbes. S. 311 und 320.

20) O. RHOUSOPOULOS, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2004 [1883]; Beilstein, IV. Aufl., Bd. XX, S. 349; 357. — W. M. DEHN und R. B. CONNER, J. Amer. chem. Soc. 34, 1414 [1912], haben, durch Einwirkung von Sonnenlicht auf die Komponenten, eine Molekülverbindung der Zusammensetzung 2 C₉H₇N + CHJ₃ als rötlichbraune Nadeln vom Schmp. 132° erhalten.

21) Die Darstellung des Benzal-bromids erfolgte nach L. S. HEBLE und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1938, 1322; J. HINE und D. E. LEE, J. Amer. chem. Soc. 73, 23 [1951].

Äther. Wie alle Salze der Benzal-bis-pyridinium- wie auch der Methylen-bis-isochinolinium-Reihe zerfällt auch das Bis-bromid in heißem Wasser — nicht aber durch heiße *n* Mineralsäuren — unter Benzaldehyd-Geruch.

$[C_{17}H_{16}N_2] 2Br$ (408.2) Ber. C 50.02 H 3.95 N 6.86 Gef. C 49.50 H 4.11 N 6.91

Das *Dipikrat* bildet aus viel Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 208°.

$C_{17}H_{16}N_2 \cdot 2 C_6H_2N_3O_7$ (704.5) Ber. N 15.91 Gef. N 15.96

Das *Hexacyanoferrat(II)* bildet dunkelrote violette, schiefe, domatische Prismen, die beim Trocknen und schon beim Übergießen mit Alkohol pseudomorph dunkelblau-violett werden und langsame, aber exakte Pseudomorphosen mit Kobalt(II)-Salzen zeigen.

Das *Bis-jodid* kommt aus Wasser in dunkelgelben, derben, domatischen Prismen und Polyedern, auch quadratischen Blättchen vom Schmp. 169° (Zers. unter Aufschäumen).

Betain (X) aus dem Bromid IX: Zur Lösung von 2.04 g *Benzal-bis-pyridiniumbromid* (0.005 Mol) in 7.5 ccm Wasser gibt man bei Eiskälte 11 ccm (ber. 10 ccm) *n* NaOH. Unter Geruch nach Pyridin fällt ein gelbes Öl aus, das beim Reiben zu Kristallen erstarrt. Man saugt bald ab, wäscht mit eiskaltem Wasser und trocknet 3—4 Stdn. auf Ton. Die erhaltenen 0.9 g (98% d. Th.) an Rohprodukt werden aus 70 Tln. niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30—50°) zu 4- und 6seitigen, gelben Blättchen vom Schmp. 58° umkristallisiert.

$C_{12}H_{11}NO$ (185.3) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56

Gef. C 77.43 H 5.89 N 7.66 Mol.-Gew. 192; 198 (nach RAST)

Das Betain ist geruchlos, leicht löslich in Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Petroläther und unlöslich in kaltem Wasser. Bei mehrtägigem Stehenlassen an Licht und Luft färbt es sich rot bis braun, dabei nimmt das Gewicht geringfügig ab. Durch UV-Licht wird es bereits nach einigen Stunden völlig zersetzt. Verd. Natronlauge macht aus dem Betain unter sofortiger Dunkelrot-Färbung *Benzaldehyd* und *Pyridin* frei; ebenso wirkt verd. Salzsäure. Über den Nachweis der Spaltprodukte s. Diplomarb. H. LEISTER *).

Umsetzung von IX zum p-Dimethylaminophenyl-nitron des Benzoylcyanids (XI): Zur Lösung von 0.8 g *Benzal-bis pyridiniumbromid* (0.002 Mol) in 4 ccm 50-proz. Alkohol gibt man bei 20° die Lösung von 0.4 g *Natriumcyanid* (0.008 Mol) und 0.33 g *p-Nitrosodimethylanilin* (0.0022 Mol) in 16 ccm 50-proz. Alkohol; sofort schlägt die Farbe nach Rotbraun um. Man kühlt 2 Stdn. in Eis/Kochsalzmischung und kristallisiert die Fällung (0.53 g = 100% d. Th.) aus 25 Tln. 60-proz. Alkohol mit Tierkohle zu braunroten Prismen vom Schmp. 185° um. Misch-Schmp. mit einer aus Phenylchloroacetonitril hergestellten Probe¹³⁾: 184°.

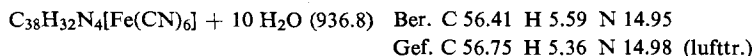
Das Nitron XI wurde bei entsprechendem Vorgehen auch aus dem Betain X erhalten, freilich nur in 38% der theoret. Ausbeute. Dagegen blieb beim Versuch, X mit Nitrosodimethylanilin allein zur Reaktion zu bringen, die grüne Farbe der Lösung viele Stunden bestehen.

Methylen-bis-isochinoliniumbromid: Die Mischung von 3 ccm (7.5 g) *Methylenbromid* und 5 ccm *Isochinolin* hängt man in einem kleinen, mit Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyer-Kolben 30 Min. ins Wasserbad. Danach gibt man zur roten Lösung noch einmal 5 ccm Isochinolin und hängt wieder für 10 Min. (nicht länger, da sonst heftige Reaktion eintritt!) ins Wasserbad. Dann versetzt man mit Alkohol, filtriert ab und deckt mit Aceton: 4.7 g (24.4% d. Th., bez. auf das Methylenbromid) an schmalen Blättchen. Von der Darstellung größerer Menge auf einmal ist abzuraten. Man reinigt durch Lösen in 6.6 Tln. Wasser von 40°, Filtrieren mit Tierkohle und Fällen mit viel Aceton + Äther, oder aber durch Umkristallisieren aus 4—5 Tln. *n* Bromwasserstoffsäure. Schmp. 227—228° (unkorr.). Verlust beim Trocknen über P₂O₅ i. Vak.: 4%, entspr. 1 H₂O (ber. 4.0%); Wiederaufnahme beim Liegen an der Luft: 4%.

$[C_{19}H_{16}N_2] 2Br + H_2O$ (450.2) Ber. C 50.69 H 4.03 N 6.22 Gef. C 50.39 H 4.40 N 6.25

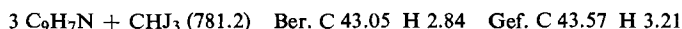
Bis-jodid: Fälln des *Bis-bromids* mit *Kaliumjodid*-Lösung bei 0° ergibt gelbe Nadeln vom Schmp. 206°, die allmählich in gelbe, rhombische und 6 seitige Blättchen vom Schmp. 212° übergehen. Beide Formen verlieren beim Trocknen 3%, die beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen werden; die getrockneten Formen sind gelbrot. Ber. für 1 H₂O: 3.3%. Das *Bis-perchlorat* bildet sehr wenig lösliche Nadeln; Schmp. 240–245° (Zers.). *Dipikrat*: Nadelchen vom Schmp. 237° (Zers.).

Hexacyanoferrat(II): Aus dem *Bromid* in 33 Tln. Wasser von 40° durch Fälln mit *Kaliumhexacyanoferrat(II)*-Lösung gewonnen, bildet violette, gekrümmte Nadeln und nadeldünne Prismen, die bei 350° noch nicht geschmolzen sind; sie sind sehr wenig löslich in heißem und kaltem Wasser. — Das Salz verliert über P₂O₅ i. Vak. bei 20° 14%, bei 60° noch 4% und ist dann dunkel grüngrau (ber. 10 H₂O: 19.1%); beim Liegen an der Luft werden 6% wieder aufgenommen. — Das Salz verschmiert nach einigen Wochen.



Die Pseudomorphosen mit Schwermetallsalzen sind normal und exakt.

Molekülverbindung aus Chinolin und Jodoform: Man läßt die Lösung von 1 g Jodoform und 1.5 ccm Chinolin in 20 ccm Äther verdunsten; die zurückbleibenden Nadeln werden aus Äther umkristallisiert. Schmp. 63°, vorher sinternd; kaum Trockenverlust bei 20°.



Das Isochinolin scheint keine entsprechende Molekülverbindung zu geben.

Molekülverbindung aus Chinolin und 1-Fluor-2,4-dinitro-benzol: Durch Zusammengeben der Komponenten im Verhältnis 1:1 unter beträchtlicher Erwärmung erhalten, bildet gelbe, lange Nadeln, die in Äther leicht löslich sind. Schmp. 174–175°.

